

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-160312

(43)Date of publication of application : 10.12.1981

(51)Int.Cl.

C01B 31/08

C01B 31/14

(21)Application number : 55-063423

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1980

(72)Inventor : TSUNETSUGU TOSHIYUKI
NOGUCHI YASUO
AWATA RYOICHI

(54) MANUFACTURE OF GRANULAR ACTIVATED CARBON

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture granular activated carbon with superior adsorbing power and fastness by heat calcining starting material for activated carbon and oxide or hydroxide of a specified alkali or alkaline earth metal followed by treatment with acid, alkali and/or water.

CONSTITUTION: To 100pts.wt. starting material (A) such as calcined carbon powder of coconut husk for activated carbon is added 1W80pts.wt. oxide, hydroxide or salt (B) of an alkali or alkaline earth metal such as lithium hydroxide or sodium sulfite generating gaseous H₂O, CO₂, NO_x or SO_y (x is 1W3 and y is 0W3) when thermally decomposed by heating to 250W1,300°C, and they are mixed. The mixture is then granulated, calcined by heating to 250W1,300°C, and treated with acid, alkali and/or water to remove the undecomposed component B. Thus, granular activated carbon with high adsorbing power is obtd. The carbon has internal pores grown to the central part at uniform density.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—160312

⑬ Int. Cl.³
C 01 B 31/08
31/14

識別記号

庁内整理番号
7918—4G
7918—4G

⑭ 公開 昭和56年(1981)12月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 粒状活性炭の製造方法

⑯ 特 願 昭55—63423

⑰ 出 願 昭55(1980)5月15日

⑱ 発 明 者 恒次利幸
藤沢市城南1—12—8

⑲ 発 明 者 野口康夫

横浜市港北区下田町177

⑳ 発 明 者 栗田僚一

横浜市戸塚区平戸町1492

㉑ 出 願 人 住友ベークライト株式会社
東京都千代田区内幸町1丁目2
番2号

明 細 書

1. 発明の名称

粒状活性炭の製造方法

2. 特許請求の範囲

活性炭原料とアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物または塩類にあって、
250～1,300℃における加熱により分解して、
H₂O、CO₂、一般式NO_xもしくはSO_y（但しxは1～3、yは0～3の任意の数）で表わされるガス状物を発生するものの1種または2種以上を混合してなる組成物を250～1,300℃に加熱、焼成後、酸、アルカリおよび／または水によって処理することを特徴とする粒状活性炭の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、活性炭原料とアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物または塩類にあって、250～1,300℃における加熱により分解して、H₂O、CO₂、一般式NO_xもしくはSO_y（但しxは1～3、yは0～3の任意の数）

で表わされるガス状物を発生するものの1種または2種以上を混合してなる組成物を250～1,300℃に加熱、焼成後、酸、アルカリおよび／または水によって処理することを特徴とする粒状活性炭の製造方法に関するものである。

粒径が0.1mm以上の粒状活性炭の製造工程にあって、特に粒径が0.5～1.0mm程度の造粒炭の製造における炭化後の賦活工程は該粒状炭の表面層から中心部にまで均一に細孔を分布せしめるものであることが理想的であるが、水蒸気、炭酸ガス、空気などよりなる賦活ガスを800～900℃において吹きつけるという従来の方法では、粒状炭の表面はむしろ過剰気味に賦活が進行して表面強度が低下する傾向が現われるのに対して、中心部の賦活には長時間を要するなどの欠点があり、製造後の粒状炭については、賦活率を充分高くしたものは表面強度が脆弱になり、表面強度を高く保つためには賦活率を低いところに抑えざるを得ないという問題があった。

本発明者らはこれらの点の改良について種々検

耐を重ねた結果、粉末状にした植物性材料、石炭、プラスチックなどの諸原料のほか、石油化学の各工程から釜残などとして出てくるタールまたはピッチ状物などの各種粒状活性炭原料に対して、250～1,300℃における加熱によって分解して H_2O 、 CO_2 、一般式 NO_x もしくは SO_y （但し、 x は1～3、 y は0～3の任意の数）で表わされるガス状分解物を発生するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の1種または2種以上を混合してなる組成物を造粒後、250～1,300℃に加熱することによって均一な細孔密度を有する粒状活性炭が得られることを見出してこの発明を完成したものである。すなわち0.1～10mmと比較的大きな粒径を有する活性炭の製造工程中、特に賦活の段階において、水蒸気や CO_2 ガスなどによる賦活反応が粒状炭の表面から進行するために従来は表面層の脆弱な、それでいて中心部の細孔密度の低い（すなわち中心部の嵩比重の高い）粒状炭しか得られず、その賦活にも長時間を要した。そこで、これらの欠点を改良するために賦活ガスを、しかも発生期の高

活性な状態で、各粒子内において均一に発生せしめながら直ちに賦活反応を行なわしめることによって、該粒状活性炭内部に均一な密度で細孔を設けてなる粒状活性炭を製造することに成功したものである。この発明を実施して得られる活性炭は、細孔が中心部にまで均一に発達しているために吸着能が大きく、従来品のように賦活ガスを粒状炭化物表面に吹き付けることによって該粒子表面から賦活反応を行なわしめたものではないために、特に表面に近い部分の強度が低いという従来の粒状活性炭の欠点を完全に改良したものであり、従来のもののこれら諸性能からは想像できないほどの高い吸着能と高い堅牢度を有する粒状活性炭の製造を可能にしたものである。

この発明の実施による粒状活性炭の製造に使用できる活性炭原料としては、通常活性炭原料として使用されている植物系のヤシガラ焼成炭粉末、各種の木粉や樹皮の焼成粉末炭などの他、石炭の粉末、各種プラスチックの溶液もしくは粉末またはそれらの炭化物、石油の蒸留、石炭の乾留、化

学合成などの各種工程から排出されるタールもしくはピッチ状物がある。さらに、これに対して纖維層などの有機質フィラー、炭素短繊維、シリカ、アルミナなどそれ自身では吸着能を有さないものまたは有するものを含む種々の無機質フィラーのほか、各種バインダーを添加して用いてもよいのは勿論である。

この発明の実施に使用することのできるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物または塩類にあって、250～1,300℃における加熱により分解して H_2O 、 CO_2 、一般式 NO_x もしくは SO_y （但し、 x は1～3、 y は0～3の任意の数）で表わされるガス状物を発生するものとしては、たとえば水酸化リチウム（925℃で H_2O ）、炭酸水素ナトリウム（270℃で CO_2 ）、硫酸水素ナトリウム（~~400~~³¹⁵℃で H_2O 、 SO_3 ）、炭酸ナトリウム（~~785~~⁸⁶¹℃で CO_2 ）、硝酸ナトリウム（380℃で N_2O_5 ）、炭酸カリウム（891℃で CO_2 ）、炭酸カルシウム（825℃で CO_2 ）、水酸化カルシウム（580℃で H_2O ）、亜硫酸ナトリウム（650℃で SO_2 ）、炭酸マグ

ネシウム（350℃で CO_2 ）、硝酸マグネシウム（330℃で H_2O ）、水酸化アルミニウム（300℃で H_2O ）、鉄燐石（360℃で H_2O ）などがあげられる。これらの金属化合物類はそれぞれ単独で活性炭原料に添加して使用しても良いが、2種以上のものを混合して活性炭原料に添加して使用しても良く、粉末状で特に500メッシュ以下の微粉末のものを添加しても良いが、水溶液やスラリー状にして添加する方が分散がより完全になるのでより望ましく、これら金属化合物の添加量はガスの種類と発生量、活性炭原料の種類、活性炭の種類または用途などによって異なるが、一般には活性炭原料100部（重量部、以下同じ）に対して1部～80部とする必要があり、1部以下では添加効果がほとんど現われなくなるし、80部以上とすると焼成時に発生するガスによって活性炭の粒状構造が著しく損傷を受けることが多く、この添加量は10～50部にすることが粒状炭の構造の安定性の点ではより望ましい。焼成後、未分解のまま残存したアルカリ金属もしくはアルカ

リ土類金属の酸化物、水酸化物または塩類は、そのままで活性炭の吸着性能に悪影響を及ぼすので、酸、アルカリおよび／または水を用いて除去する必要がある。活性炭原料に混合したアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物または塩類が水溶性の場合（例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、水酸化リチウム）には、活性炭焼成後、洗液に相当イオンが認められなくなるまで充分に水洗することが望ましく、水に不溶性でかつ弱酸の塩類の場合（例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム）には、塩酸等の強酸で分解処理することもでき、さらに上記以外の水に不溶性の場合には、強アルカリで分解処理することもできる。

この発明の粒状活性炭の造粒方法において、賦活または焼成前の段階における造粒方法としては、フェノール樹脂系ワニスのような粘着性を有する液状原料を使用する場合はこれに粉末状などの金

属化合物を加えて混練すればよいし、木粉、石炭粉などの粉末状の活性炭原料を使用する場合は各種プラスチック系接着剤などのバインダーを用いて金属化合物粉とともに混練した上で回転円板上でころがすとか、2枚の回転円板にはさんでもむとか、斜面をころがすなどの方法を利用することができる。

以下に実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。

実施例 1.

320メッシュのヤシガラ原料炭100部に対して、500メッシュの炭酸カルシウム30部、フェノール樹脂系ワニス（RC30%）20部を室温で30分間ミキサーで混練した後、2枚の偏心円板からなる造粒機により粒径 1.0 ± 0.2 mmの球形に近い形状に造粒し、80℃で30分、続いて120℃で30分加熱した後、窒素雰囲気下昇温速度5℃/分で800℃にまで昇温し、同雰囲気下、同温度で1時間焼成、炭化後、3時間かけて放冷した。さらに活性炭中の未分解の炭酸カル

シウムを6N-塩酸で処理し、母液が中性になるまで充分に水洗、母液を過して、150℃で3時間乾燥した後、吸着能および炭塵数を測定した。結果は第1表のとおり。

実施例 2.

320メッシュの木粉焼成炭100部に対して、0.2μの炭酸マグネシウム50部、酢酸ビニル／尿素樹脂系バインダー30部を実施例1と同様に混練、造粒、焼成、塩酸処理し、水洗、母液を過して乾燥した後、吸着能および炭塵数を測定した。結果は第1表のとおり。

実施例 3.

320メッシュの木粉焼成炭100部に対して500メッシュの炭酸ナトリウム40部、フェノール樹脂系ワニス（RC30%）20部を実施例1と同様に混練、造粒、焼成後、洗液に炭酸イオンが認められなくなるまで充分に水洗、母液を過して150℃で3時間乾燥した後、吸着能および炭塵数を測定した。結果は第1表のとおり。

実施例 4.

フェノール樹脂系ワニス（RC30%）100部に対して、320メッシュの木粉50部、500メッシュの水酸化アルミニウム30部を実施例1と同様に混練、造粒、焼成後、未分解の水酸化アルミニウムを、6N-水酸化ナトリウム水溶液で処理し、母液が中性になるまで充分に水洗、母液を過して、150℃で3時間乾燥後、吸着能および炭塵数を測定した。結果は第1表のとおり。

比較例 1.

フェノール樹脂系ワニス（RC30%）100部に対して、320メッシュの木粉5部を実施例1と同様に混練、造粒、焼成し、更に炭酸ガス気流中850℃で1時間賦活を行なった。賦活率は40%である。その後、実施例1.2.と同様にして吸着能および炭塵数を測定した。結果は第1表のとおり。

第1表 粒状活性炭の組成と吸着能、炭塵数

	組 成	粒 径 (mm)	尿 酸 吸 着 能	ヨウ素吸着能	2~20 μ mの炭塵粉 (個/ml)
			尿酸吸着率(%)	(mg/g)	
実 施 例	320メッシュヤシガラ原料炭 100 (部) 500 # 炭酸カルシウム 30 フェノール樹脂系ワニス (RC30%) 20	0.8~1.2	84.8	1800	1800
	320メッシュ木粉焼成炭 100 (部) 0.2 μ 炭酸マグネシウム 50 酢酸ビニル/尿素樹脂系バインダー 30	1.5~2.0	67.5	1620	4200
	320メッシュ木粉焼成炭 100 (部) 500 # 炭酸ナトリウム 40 フェノール樹脂系ワニス (RC30%) 20	0.6~1.2	55.7	1240	1400
	フェノール樹脂系ワニス (RC30%) 100 (部) 320メッシュ木 粉 50 500 # 水酸化アルミニウム 30	3.8~4.5	60.8	1390	2400
比較 例	フェノール樹脂系ワニス (RC30%) 100 (部) 320メッシュ木 粉 5	2.4~2.8	11.4	430	8600

尚、吸着能、炭塵数の測定は次に示す方法により測定した。

- (1) 尿酸の吸着能については、尿酸10mg/dlの水溶液10mlと活性炭100mgを混和し、37℃、2Hzで5分間振盪して吸着せしめた後、上澄液を0.25 μ mのフィルターで濾過し、濾液について尿酸残存濃度を液体クロマトグラフで測定し、吸着率を計算した。
- (2) ヨウ素の吸着能については、JISK1474 4.2項に基づいて測定した。
- (3) 炭塵数については、20mlのサンプルビン中に活性炭を蒸留水と共に充填し、37℃、2Hzで48時間振盪後、活性炭をこし分けた濾液に180mlの蒸留水を添加して希釈し、希釈液についてコーンターカウンターで2~20 μ mの粒子数を計数した。

・特許出願人 住友ベークライト株式会社